

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 941.161

N° 1.362.949

Classification internationale :

C 09 d



Enduits pigmentés contenant des ferrites magnétiques.

Société dite : J. R. GEIGY S. A. résidant en Suisse.

Demandé le 12 juillet 1963, à 16<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 27 avril 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 23 de 1964.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 12 juillet 1962, sous le n° 26.838/1962, au nom de Société dite : THE GEIGY COMPANY LIMITED.)

La présente invention concerne des compositions de revêtement, plus particulièrement des compositions pigmentaires destinées à être appliquées directement sur les surfaces métalliques pour empêcher ou réduire le plus possible leur corrosion.

On a trouvé que l'on pouvait, en incorporant dans des peintures ou laques courantes un ferrite magnétique, obtenir des compositions pigmentaires qui présentent des propriétés améliorées en cela qu'appliquées sur des surfaces métalliques, en particulier de fer ou d'acier, elles donnent des enduits durables qui réduisent d'une façon marquée la tendance à la corrosion du métal.

Le terme « ferrite » est utilisé dans la présente invention pour désigner les substances magnétiques de formule générale  $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$ , dans laquelle  $M^{2+}$  peut représenter un ou plusieurs cations divalents divers comme manganèse, cuivre, nickel, cobalt, zinc ou magnésium et  $M^{3+}$  peut être un ou plusieurs cations trivalents dont l'un est le fer. Les ferrites de ce type sont utilisés comme matière de noyaux dans des appareils à induction comme des transformateurs et ils trouvent également un emploi dans la technique des ondes ultra-courtes.

La présente invention comprend des compositions pigmentaires de revêtement dont la phase pigmentaire est constituée, en totalité ou en partie, par un ferrite de formule générale  $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$  dans laquelle  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  sont tels que spécifiés ci-dessus.

La demanderesse a trouvé que l'on obtenait des résultats particulièrement bons en utilisant dans les compositions de l'invention un ferrite contenant une forte proportion de manganèse.

Il semble que les propriétés de protection améliorées des compositions selon l'invention puissent être associées à l'attraction magnétique des particules du pigment ferritique vers la surface métallique, d'où résulte une liaison étroite entre la couche

pigmentaire et la surface métallique. Si cette théorie de l'effet des compositions de l'invention est exacte, la nature précise des propriétés magnétiques du ferrite utilisé dans une des compositions de l'invention peut avoir un effet notable sur la protection exercée par cette composition. Ainsi un ferrite à haute coercivité magnétique pourra donner une composition ayant un effet d'inhibition de la corrosion plus grand qu'un ferrite ayant une coercivité magnétique plus faible. On sait que les propriétés magnétiques des ferrites peuvent varier considérablement selon le choix des matières premières utilisées pour leur fabrication et aussi selon les conditions de leur préparation. En outre, en se fondant sur la théorie précédente il est évident que des propriétés comme la viscosité et le temps de séchage des véhicules peuvent également influencer d'une façon notable sur l'efficacité des compositions en facilitant ou en inhibant, selon les cas, la migration du ferrite vers la surface du substrat métallique.

Les peintures ou laques auxquelles on incorpore le ferrite peuvent comprendre n'importe quel liant ordinaire et éventuellement un solvant ou diluant approprié. Parmi les liants convenables, on peut citer les huiles siccatives d'origine naturelle, par exemple l'huile de lin ou l'huile d'abrin; des résines synthétiques modifiées ou non des types alkyde, phénolique, époxyde, aminé, acétal polyvinylique et copolymère chlorure de vinyle/acétate de vinyle; des résines naturelles et des solutions de nitrocellulose.

En plus du ferrite magnétique défini précédemment (éventuellement associé à des pigments connus) et le milieu liant, les compositions de revêtement de l'invention peuvent contenir les adjuvants habituels comme des plastifiants, des agents surfactifs de type cationique, non ionique ou anionique, des « siccatifs », des antioxydants, des charges et « extendeurs » et des composés fongicides. On se rendra compte que l'incorporation de tels additifs dans les

compositions de l'invention dépendra dans une grande mesure de leurs caractéristiques individuelles et des fins auxquelles sont destinées ces compositions. L'incorporation du ferrite magnétique au milieu liant pour la préparation des compositions selon l'invention peut être faite par des procédés bien connus comme dans un broyeur à cylindres, un broyeur à boulets ou par broyage au sable.

Bien que l'invention ne soit en aucune manière limitée à une zone particulière de rapports pigment/liant, la demanderesse a trouvé que l'on obtenait de façon générale des résultats satisfaisants avec des compositions où les rapports pigment/liant sont compris entre 0,5/1 et 3/1.

La dimension particulière du ferrite n'a pas une importance critique mais sera avantageusement comprise entre 64 et 250 microns.

Les compositions pigmentaires de revêtement selon l'invention conviennent particulièrement comme couches d'impression anticorrosives pour l'application sur des surfaces extérieures en acier, comme des gazomètres, des grues et des ponts.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter aucunement la portée.

Pour effectuer les essais comparatifs décrits ci-dessous dans les exemples 1 à 3, on étend à la brosse les compositions que l'on étudie sur une plaque d'acier propre et également sur une plaque rouillée qui a été dérouillée, de façon qu'une, deux ou trois couches des compositions soient exposées simultanément aux intempéries pendant seize mois. L'existence ou l'absence de corrosion est fondée sur les observations faites au bout de ces seize mois.

*Exemple 1.* — A. On prépare une composition selon la formule suivante :

Ferrite de manganèse : 40 parties;  
Huile de lin cuite, claire (indice d'acide = 6) : 60 parties;

Naphténate de cobalt, à titre de siccatif (proportion exprimée en quantité de métal par rapport au poids d'huile) : 0,05 %.

On incorpore le ferrite de manganèse au milieu d'huile de lin en utilisant un broyeur à 3 cylindres jusqu'à obtention d'une composition homogène.

Étalée à la brosse sur une plaque d'acier rouillée qui a été dérouillée, cette composition assure une excellente protection contre une nouvelle corrosion, même dans le cas d'une seule couche. Après le même traitement avec deux couches de cette composition, une plaque d'acier propre résiste à la corrosion atmosphérique. On observe que le ferrite magnétique paraît lié au substrat métallique.

B. On prépare une composition selon A sauf qu'on remplace le ferrite de manganèse par un pigment courant, de l'oxyde rouge de qualité « pour impression ». Les résultats obtenus lorsqu'on essaie la composition dans les conditions données ci-dessus sont les suivants : L'application d'une couche de

cette composition ne protège pas d'une façon satisfaisante contre la corrosion atmosphérique une plaque d'acier dérouillée et on n'obtient qu'une protection partielle dans le cas de l'application de 2 couches. Une plaque d'acier propre, recouverte d'une couche de cette composition, se corrode. Dans ce cas on ne peut pas mettre en évidence une liaison entre le pigment et le substrat métallique.

*Exemple 2.* — On effectue avec une série de substances pigmentaires deux groupes d'essais comparatifs de résistance aux intempéries dans un même milieu, en utilisant un rapport pigment/liant de 2/1 et la formule suivante :

	Parties en poids
Pigment essayé.....	39,2
Talc micronisé (dimension particulière moyenne = 10 microns).....	7,84
Milieu liant liquide comprenant une résine alkyde pentaérythrol-acide phtalique- huile de lin, sans agents modifiants colo- phaniques ou phénoliques et ayant une te- neur en acides gras de 67,5 %, une teneur en anhydride phtalique de 20 % et un in- dexe d'acide de 3 à 7.....	31,38
White spirit contenant du naphténate de cobalt comme « siccatif ».....	21,58
Les matières pigmentaires que l'on essaie dans le milieu ci-dessus sont les suivantes :	
Un ferrite manganifère « A3 », caractérisé par les propriétés magnétiques suivantes :	
Perméabilité: > 1 000 unités;	
Rémanence B (en gauss): > 1 500;	
Force coercitive (en oersteds) : 0,4.	
Un ferrite manganifère « M1 » caractérisé par les propriétés magnétiques suivantes :	
Perméabilité : 1,0/1,4 unité;	
Rémanence B (gauss): > 1 200;	
Force coercitive (oersteds): > 850.	
Oxyde de fer micacé (teneur moyenne en SiO <sub>2</sub> = 17,0 %.	
Oxyde de fer rouge, qualité « pour impression ».	
Plombate de calcium.	
Dans tous les cas, l'incorporation du pigment au véhicule liquide est effectuée au moyen d'un broyeur à 3 cylindres jusqu'à obtention d'une composition homogène.	

#### Résultats

A. Plaque d'acier propre.

Avec les compositions à base des ferrites « A3 » et « M1 » pas de corrosion, même pour une seule couche.

Les compositions à base de :

a. Oxyde de fer micacé;

b. Oxyde de fer rouge « pour impression »;

c. Plombate de calcium, on observe une corrosion à des degrés divers, allant d'une corrosion faible à une corrosion forte.

## B. Plaque d'acier dérouillée.

Avec les compositions à base des ferrites « A3 » et « M1 », pas de corrosion même pour une seule couche.

Les compositions à base de :

- a. Oxyde de fer;
- b. Oxyde de fer rouge « pour impression »;
- c. Plombate de calcium, on observe une corrosion à des degrés divers, allant d'une corrosion faible à une corrosion forte.

*Exemple 3.* — On prépare des compositions selon les indications de l'exemple 2, sauf que l'on utilise la formule suivante :

	Parties en poids
Pigment essayé.....	39,2
Talc micronisé (dimension particulière moyenne 10 microns).....	7,84
Milieu liant liquide comprenant une résine alkyde de glycérol - acide phtalique - huile de lin sans agents modifiants colo- phaniques ou phénoliques et ayant une teneur en acide gras de 52 %, une teneur en anhydride phtalique de 32 % et un in- dice d'acide de 4,5 à 9.....	31,38
White spirit contenant du naphthénate de cobalt comme siccatif.....	21,58

Dans ce cas aussi, on observe un comportement analogue. Avec ces compositions à base des ferrites « A3 » et « M1 », pas de corrosion que ce soit sur les plaques d'acier propres ou dérouillées. Avec les compositions à base des autres pigments spécifiés dans l'exemple 2, on observe des degrés variables de corrosion.

*Exemple 4.* — On prépare des compositions selon les conditions indiquées dans l'exemple 2. On recouvre deux séries de plaques d'acier propre et d'acier dérouillé, avec les compositions et on les met dans une enceinte fermée sous une atmosphère présentant une humidité relative de 100 % et une température de 40 à 45 °C, pendant deux mille heures; on examine ensuite les plaques.

On ne discerne aucun signe de corrosion sur les

plaques peintes avec des compositions à base des ferrites « A3 » et « M1 » mais on constate que les plaques enduites avec des compositions contenant les autres pigments spécifiés dans l'exemple 2 se sont plus ou moins fortement corrodées.

## RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

1° Des compositions pigmentaires de revêtement qui contiennent un liant et dont la phase pigmentaire est constituée, en totalité ou en partie, par un ferrite magnétique de formule générale  $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$  dans laquelle  $M^{2+}$  représente un cation divalent et  $M^{3+}$  un cation trivalent.

2° Des variétés des compositions spécifiées sous 1°, présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

- a.  $M^{3+}$  est le fer;
- b.  $M^{2+}$  est le cuivre, le nickel, le cobalt, le zinc ou le magnésium;
- c.  $M^{2+}$  est le manganèse;
- d. Le ferrite magnétique est caractérisé par les propriétés magnétiques suivantes :  
Perméabilité:  $> 1\ 000$  unités;  
Rémanence B (en gauss) :  $> 1\ 500$ ;  
Force coercitive (en oersteds) : 0,4.
- e. Le ferrite est caractérisé par les propriétés magnétiques suivantes :  
Perméabilité : 1,0/1,4 unité;  
Rémanence B (gauss) :  $> 1\ 200$ ;  
Force coercitive (oersteds) :  $> 850$ .
- e. La composition contient en plus du ferrite un pigment;
- f. Le rapport pigment/liant est compris entre 0,5/1 et 3/1;
- g. La dimension particulière du ferrite est comprise entre 64 et 250 microns.

Société dite : J. R. GEIGY S. A.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)